

SÉRIE A N° 1810

N° D'ORDRE :

2676

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FERNAND GALLAIS

Boursier de recherches

Docteur en pharmacie

Chef de laboratoire à la Faculté de médecine

2^e THÈSE. — RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉ-
TIQUE DES COMPLEXES IMPARFAITS.

Soutenue le **Juin 1938** devant la Commission d'examen

3 JUIN 1938

MM. G. URBAIN. *Président.*

A. COTTON. } *Examineurs.*
P. JOB. }

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553012_0095

SÉRIE A n° 1810

N° D'ORDRE :

2676

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. FERNAND GALLAIS

Boursier de recherches

Docteur en pharmacie

Chef de laboratoire à la Faculté de médecine

2^e THÈSE. — RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES COMPLEXES IMPARFAITS.

Soutenues le Juin 1938 devant la Commission d'examen

MM. G. URBAIN. *Président.*

A. COTTON.

P. JOB. } *Examineurs.*

PUBLICATION DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

<i>Doyen honoraire</i>	M. MOLLIARD.		
<i>Doyen</i>	C. MAURAIN, <i>Professeur</i> , Physique du Globe.		
	H. LEBESGUE.	BLAISE.	G. BERTRAND
	A. FERNBACH.	DANGEARD.	H. ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Charles FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND,
<i>Professeurs honoraires</i> ...	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPIQUE.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
G. URBAIN	T	Chimie générale.	FOCH.....		Mécanique expérimentale des fluides.
Émile BOREL	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	PAUTHENIER.....		Physique (P. C. B.).
Jean PERRIN	T	Chimie physique.	De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
E. CARTAN	T	Géométrie supérieure.	CHRÉTIEN.....		Optique appliquée.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	P. JOB.....		Chimie générale.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LABROUSTE.....		Physique du Globe.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	PRENANT.....	T	Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD	T	Biologie expérimentale	VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	COMBES	T	Physiologie végétale.
Paul MONTEL	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	GARNIER	T	Mathématiques génér.
L. BLARINGHEM ...	T	Botanique.	PÈRES		Mécanique théorique des fluides.
G. JULIA	T	Mécanique analytique et mécan. céleste.	HACKSPILL		Chimie (P. C. B.).
C. MAUGUIN	T	Minéralogie	LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
A. MICHEL-LÉVY...	T	Pétrographie.	TOUSSAINT		Technique Aéronaut.
H. BÉNARD	T	Mécanique expérimentale des fluides.	M. CURIE		Physique (P. C. B.).
A. DENJOY.....	T	Application de l'analyse à la géométrie.	G. RIBAUD	T	Hautes températures.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	CHAZY.....	T	Mécanique rationnelle.
Eugène BLOCH.....	T	Physique.	GAULT		Chimie (P. C. B.).
G. BRUHAT	T	Physique.	CROZE		Recherches physiques
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	DUPONT.....	T	Théories chimiques.
A. DEZIERNE	T	Physique générale et radioactivité.	LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	VALIRON.....		Mathématiques génér.
L. DUNOYER		Optique appliquée.	BARRARÉ.....		Géologiestructurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND ..	T	Botanique.	MILLOT		Biologie animale (P. C. B.).
M. JAVILLIER		Chimie biologique.	F. PERRIN		Théories physiques.
L. JOLEAUD	T	Paléontologie.	VAVON.....		Chimie organique.
ROBERT-LÉVY	T	Physiologie comparée.	G. DARMOIS		Calcul des Probabilités et Physique
F. PICARD		Zoologie (Évolution des êtres organisés).			Mathématique.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON.....	T	Biologie maritime.
Ch. JACOB	T	Géologie.	AUBEL.....		Chimie biologique.
P. PASCAL	T	Chimie minérale.	Jacques BOURCART ..		Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.			Physique générale et Radioactivité.
E. ESCLANGON.....	T	Astronomie.	M ^{me} JOLIO-CURIE..		Biologie végétale (P. C. B.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	PLANTEFOL.....		Enseignement de Physique.
			CABANNES.....		Biologie animale (P. C. B.).
			GRASSÉ		Chimie (P. C. B.).
			PRÉVOST.....		

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE MAGNÉTIQUE DES COMPLEXES IMPARFAITS

INTRODUCTION

C'est en 1845 que FARADAY ⁽¹⁾ découvrit qu'un morceau de verre placé dans un champ magnétique acquiert le pouvoir rotatoire ; depuis lors, ce phénomène qui porte son nom (effet Faraday) a été reconnu comme une propriété absolument générale de la matière. Après que VERDET ⁽³³⁾ en eut établi les lois fondamentales en 1856, le phénomène fut étudié sur un très grand nombre de solides, et surtout de liquides, et, plus tardivement (1878), sur les gaz. L'accumulation des données expérimentales fit apparaître de profondes différences entre les propriétés des diverses substances examinées ; VERDET lui-même avait déjà reconnu l'existence de deux grandes classes de corps ; les uns donnent des rotations « positives » ; les autres des rotations « négatives ». Parmi les premières, de beaucoup les plus nombreuses, l'ordre de grandeur du pouvoir rotatoire magnétique accusait de larges variations individuelles. Il semble que ce soit de LA RIVE qui ait indiqué le premier la possibilité de rattacher ces variations à la différence de constitution des composés chimiques. Cette idée trouva en tout cas son plein développement dans les travaux de PERKIN ⁽²⁸⁾ (1882-1907) sur les substances organiques. Il n'en pouvait être de même dans le domaine de la chimie minérale, où des données précises s'avéraient plus difficiles à réunir ; les solutions salines en particulier, ont un pouvoir rotatoire magnétique peu variable, et proche de celui de l'eau pure. Une exception cependant s'était imposée à l'attention des physiciens ; la « liqueur de Thoulet » proposée en 1879 pour la détermination de la densité des minéraux, et douée d'une réfractivité élevée, s'était montrée si active, au point de vue de l'effet Faraday, qu'on l'employait de préférence à tout autre liquide pour l'étude théorique de ce phénomène. Ainsi en 1886, CORNU et POTIER ⁽⁵⁾ déterminant l'influence de l'angle du champ magnétique et du rayon lumineux sur la rotation magnétique, en faisaient-ils choix parce qu'« elle a un pouvoir rotatoire magnétique trois fois plus grand que celui du sulfure de carbone ». Sans doute faut-il voir là l'origine du travail de SCHÖNROCK ⁽³²⁾ sur quelques sels doubles et mélanges de sels, qui trouvait que, si la rotation des mélanges de sulfate de sodium avec les sulfates de magnésium, de cadmium ou de manganèse correspond exactement à la somme des rotations des composants, la rotation des mélanges de chlorure mercurique et de chlorure de sodium ou d'iodure mercurique et d'iodure de potassium, dépasse celle que l'on peut calculer de la même manière. Quoiqu'il en soit, les déterminations ultérieures, par exemple celles de M. COTTON ⁽⁶⁾ et celles d'INGERSOLL ⁽¹⁷⁾ ont toujours confirmé que les

solutions d'iodure de mercure et d'un iodure alcalin possèdent une constante de Verdet exceptionnellement élevée.

Ayant utilisé cette propriété pour l'analyse de la constitution de ces solutions, j'ai pu me convaincre que son apparition accompagne la formation de tous les mercuriiodures solubles. Ce résultat m'a paru poser un problème intéressant pour l'étude des complexes de WERNER, à savoir : l'exaltation de l'effet Faraday traduit-elle la formation des liaisons de coordinence ? On connaît déjà bien des propriétés physiques qui sont fortement modifiées lors de la formation des complexes ; il serait cependant précieux de pouvoir leur ajouter l'effet Faraday, car il s'agit là d'un phénomène bien analysé. La théorie moléculaire de DE MALLE-MANN ⁽²²⁾, en particulier, permet d'atteindre un certain nombre p d'électrons optiquement actifs, dont la comparaison avec le nombre total d'électrons de valence de la molécule, fournit, en chimie organique, des résultats originaux sur le nombre des électrons bloqués par les liaisons chimiques.

J'ai donc recherché sur un certain nombre de sels complexes jusqu'à quel point les observations faites sur les mercuriiodures, pouvaient être généralisées.

Je n'ai pas retenu pour cette étude les complexes parfaits formés autour de métaux paramagnétiques (groupes du fer, du palladium et du platine) dont le magnétisme subit le plus souvent, dans ces combinaisons, de profondes modifications, qui sont de nature à masquer complètement l'effet que je me proposais de mettre en évidence. Pour pouvoir tirer des conclusions de mesures effectuées sur des complexes parfaits, il aurait d'ailleurs fallu posséder une table complète des modules ioniques, qui permît de comparer les valeurs du pouvoir rotatoire magnétique observées et calculées par additivité. Or cette table n'existe pas encore (*) et les moyens expérimentaux dont je disposais ne m'auraient pas permis de déterminer avec une exactitude suffisante les données qui ne se trouvent pas encore dans la littérature.

Aussi me suis-je contenté de rechercher si la formation de complexes imparfaits s'accompagne régulièrement d'une exaltation de l'effet Faraday ; il est toujours possible, en effet, de comparer la rotation magnétique de la solution où ils ont pris naissance, à celle qu'elle devrait présenter, si elle n'avait été le siège d'aucune réaction.

Ce sont les résultats obtenus au cours de ce travail que je vais maintenant exposer dans l'ordre suivant :

Chapitre I. — *Recherche des anomalies d'effet Faraday pouvant accompagner la formation des complexes imparfaits en solution.*

Chapitre II. — *Interprétation des résultats.*

Chapitre III. — *Applications.*

(*) Une telle table devrait être analogue à celle des réfractivités, et comporter en particulier des valeurs extrapolées pour une dilution infinie ; mais son établissement se heurte à une difficulté qui ne se présente pas pour la réfraction : l'impossibilité d'éliminer l'influence de la dispersion de rotation en extrapolant pour λ_∞ , l'expression du pouvoir rotatoire magnétique se comportant alors comme $\frac{1}{\lambda^2}$. (Cf. p. 12.)

AVANT-PROPOS

La loi de VERDET établit entre la rotation magnétique α observée, l'intensité du champ magnétique H , et la longueur l du trajet optique la relation (*)

$$\alpha = \rho \cdot H \cdot l.$$

et introduit un coefficient caractéristique du milieu traversé, la constante de Verdet, ρ . Je désignerai par $[\rho]$ le pouvoir rotatoire magnétique spécifique, quotient de la constante de VERDET par la masse spécifique du corps étudié, et par $[\rho]_M$ son pouvoir rotatoire moléculaire.

$$[\rho]_M = [\rho] \times M \quad (M = \text{masse moléculaire}).$$

La rotation est donc simplement proportionnelle à la chute du potentiel magnétique le long du rayon lumineux. La connaissance précise de cette quantité n'est pas nécessaire, si l'on n'a en vue que des mesures relatives, et l'on peut alors utiliser le champ non uniforme d'un électro-aimant.

Mes mesures ont été rapportées à l'eau distillée pour laquelle $\rho = 0,0153$ minutes pour $\lambda = 0,546$ à 20° ⁽³¹⁾, et $\frac{\rho_{436}}{\rho_{546}} = 1,645$ ⁽¹⁹⁾.

Dispositif expérimental. — J'ai d'abord utilisé un électro-aimant de petites dimensions pour lequel la chute de potentiel magnétique était de 24.000 gauss $\times$ cm. Puis j'ai disposé d'un électro-aimant droit à refoidissement par eau, qui admettait 16 ampères sous 230 volts, et pour lequel le maximum de la somme $\int Hdl$ était d'environ 45.000 gauss $\times$ cm. pour $l = 4$ cm.

Les liquides étaient placés dans une cuve cylindrique en verre Pyrex de 72 mm. de long, fermée par les lamelles très minces dépourvues de trempe, maintenues par une couronne et des pinces en laiton non magnétique.

Les mesures portaient sur le double de la rotation magnétique, différence entre les lectures faites pour les deux sens de passage du courant dans l'électro-aimant, et les pointés étaient effectués à quelques centièmes de degré près avec un analyseur à pénombre de Lippich.

Enfin la source lumineuse était constituée, le plus souvent, par un arc au mercure, plus rarement par un arc au cadmium, entretenu dans l'air, entre une électrode en cuivre et une électrode en cadmium entourée d'un serpent in où circulait un courant d'eau. Un monochromateur de Bruhat précédait le polariseur et permettait d'isoler les raies rouge ou bleues du cadmium, jaune, verte ou indigo du mercure, de longueur d'onde :

$0,6438$;	$0,5780$;	$0,5461$;	$0,4800$;	$0,4662$;	$0,4358$
R. Cd	J. Hg	V. Hg	B ₁ . Cd	B ₂ . Cd	I. Hg

(*) Le champ et le rayon lumineux étant parallèles.

CHAPITRE PREMIER

RECHERCHE DES ANOMALIES D'EFFET FARADAY POUVANT ACCOMPAGNER LA FORMATION DES COMPLEXES IMPARFAITS EN SOLUTION

Pour préciser le sens que l'on est en droit de donner au mot anomalie, il est nécessaire de fixer jusqu'à quel point l'effet Faraday est une propriété additive de la matière.

Or, du point de vue le plus général, la rotation magnétique n'est pas une propriété additive. L'expérience et la théorie s'accordent en effet à montrer que l'on ne peut même attribuer à un corps pur un coefficient individuel rigoureusement constant, et qu'un changement d'état thermodynamique suffit déjà à modifier le pouvoir rotatoire moléculaire. A plus forte raison la rotation de la molécule ne peut-elle rester invariable lorsque celle-ci entre dans un mélange ou en dissolution. D'après la théorie de DE MALLEMANN (*loc. cit.*), le véritable invariant de rotation magnétique qui s'attache à une molécule aurait l'expression :

$$I = \frac{[\varphi]_M 9n}{(n^2 + 2)^2},$$

dans laquelle les variations de $[\varphi]_M$ sont compensées par celles de l'indice de réfraction. Les travaux de GABIANO ⁽¹³⁾ sur les substances organiques et quelques gaz facilement liquéfiables, ont apporté une vérification expérimentale de la constance de cette expression.

On voit que $[\varphi]_M$ ne se confond avec l'invariant de rotation [magnétique] que pour les substances dont l'indice de réfraction s'écarte peu de l'unité, c'est-à-dire pour les gaz ($\frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \approx 1$). Cependant les solutions diluées d'électrolytes se rapprochent — encore à ce point de vue — des gaz parfaits ; dans ce cas les quantités $[\varphi]$ et $[\varphi] \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$ ne se confondent pas, mais leurs variations sont parallèles et leur différence est systématique. Ceci traduit en somme le fait que l'indice de réfraction des solutions étendues d'électrolytes varie peu, et suppose en tout cas que ses variations sont assez faibles pour que la quantité $\frac{9n}{(n^2 + 2)^2}$, conserve à peu de chose près la valeur qu'elle a pour l'eau pure.

Quoiqu'il en soit, l'équivalence des variations des quantités $[\varphi]$ et I pour les électrolytes, est une acquisition expérimentale qui résulte en particulier des

recherches d'OKAZAKI ⁽¹⁶⁾ ⁽²⁷⁾ sur les solutions de chlorure de lithium et de nitrate d'ammonium.

Elle a pour conséquence que la loi générale d'additivité des invariants

$$\frac{9n}{(n^2 + 2)^2} [\varphi] = \sum_0^K \frac{9n_K}{(n_K^2 + 2)^2} [\varphi_K] p_K \quad \left(\sum_0^K p_K = 1 \text{ gr.} \right)$$

peut être réduite à la règle connue sous le nom de règle de Verdet

$$[\varphi] = \sum_0^K [\varphi_K] p_K,$$

à laquelle correspond une expression symétrique, en fonction des constantes de VERDET (à condition toutefois que le mélange ait lieu sans augmentation ni contraction de volume)

$$\rho = \sum_0^K \varphi_K v_K \quad \left(\sum_0^K v_K = 1 \text{ cm}^3 \right).$$

Ainsi, dans le cas qui nous intéresse particulièrement, où l'on mélange deux solutions d'électrolytes, la rotation magnétique observée pour le mélange doit être égale à la somme des rotations des composants, dès que l'on admet que le mélange se fait sans changement de volume appréciable. *On est donc en droit de considérer comme une anomalie tout écart à cette loi qui dépasse l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience (*)*.

D'autre part, d'après la loi de Verdet, on peut calculer à partir des rotations observées pour les solutions d'un électrolyte, une valeur du pouvoir rotatoire moléculaire de celui-ci, qui doit être indépendant de la concentration et de la nature du solvant (**).

Ces différents points ont fait l'objet de plusieurs travaux, en particulier de la part de SCHÖNROCK, de DE MALLEMANN et de ses collaborateurs ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾, de HORI et OKAZAKI ⁽¹⁶⁾ ⁽²⁷⁾, d'ANDERSEN et d'ASMUSSEN ⁽¹⁾ (***) et ils ont reçu une vérification assez approchée. Il est certain, en tout cas, que le pouvoir rotatoire spécifique des solutions d'électrolytes varie linéairement en fonction du titre massique, aussi longtemps que celui-ci reste inférieur à une limite, toujours assez élevée (solutions plusieurs fois moléculaires). A ce moment, en complète analogie avec ce que l'on observe pour la réfraction (FAJANS) ⁽¹⁰⁾ le pouvoir rotatoire magnétique des sels paraît diminuer dans la grande majorité des cas, et se rapproche ainsi de la valeur qu'il présente dans les cristaux.

Il est donc légitime d'attribuer aux électrolytes dissous *dans les solutions*

(*) Et d'en rechercher la cause dans une réaction chimique.

(**) La forme la plus pratique de la relation de Verdet est dans ce cas :

$$\varphi_s = [\alpha_x]p + [\varphi_s](D - p),$$

où φ_s et D = constante de Verdet et poids spécifique de la solution, p = masse de sel dissous dans 1 cm³ de solution $[\alpha_x]$ et $[\varphi_s]$ = pouvoirs rotatoires magnétiques spécifiques du sel et du solvant.

(***) Consulter aussi à ce sujet S. SMILES und R. O. HERZOG, *Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften*, Dresden und Leipzig (1914).

étendues, un pouvoir rotatoire magnétique moléculaire, qui se présente alors comme la somme de pouvoirs rotatoires ioniques. On calcule ces rotations ioniques en attribuant à l'ion hydrogène, dépourvu d'électrons, une rotation nulle ; les nombres obtenus sont approximativement additifs, ils ne pourraient l'être rigoureusement qu'à une dilution infinie.

Mercuriiodures. — Le mélange d'une solution de nitrate ou de chlorure mercurique avec la solution d'un iodure soluble quelconque, s'accompagne d'une exaltation considérable de la rotation magnétique. J'ai pu répéter cette observation avec l'acide iodhydrique et les iodures de potassium, de césium et de baryum ⁽¹⁵⁾. Le phénomène traduit la formation de sels de l'acide mercuritétraiodhydrique $[\text{HgI}_4]\text{I}_2$; il est d'autant plus remarquable qu'une partie seulement du mercure passe à l'état d'ion complexe, le reste étant précipité sous forme d'iodure mercurique, et diminuant d'autant le poids total de substance dissoute. Ainsi, par exemple, pour le mélange de $[\text{NO}_3]_2 \text{Hg}$ et IK M/5, le plus riche en complexe, la rotation observée dépasse la rotation calculée de 3,4 % dans le jaune ; 3,7 % dans le vert et 7,7 % dans l'indigo (cf. fig. 1 et 2). Les *mercuritétraiodures* ont effectivement un pouvoir rotatoire spécifique très élevé. Ainsi pour $[\text{HgI}_4]\text{K}_2$, en solution M/10, dans l'alcool à 20%, on calcule

$$[\alpha] = 0',0502 \quad \text{pour} \quad 0_{\mu},5461 \quad \text{et} \quad \frac{[\rho]_{0,4358}}{[\rho]_{0,5780}} = 2,85$$

(données expérimentales : Constantes de Verdet ; solution : $\rho_{0_{\mu},546} = 0',0189$; solvant : $\rho_{0_{\mu},546} = 0',0151$ densités ; solution : 1,039 ; solvant = 0,9765).

Le pouvoir rotatoire moléculaire de ces sels est d'autre part bien supérieur à la somme des modules de leurs constituants. Pour le même exemple on trouve :

$$[\alpha]_{\text{M}} = 31',6 \quad \text{pour} \quad 0_{\mu},589 \quad (*) \quad (\text{interpolé})$$

alors que les données des tables permettraient de calculer pour cette quantité la valeur

$$[\alpha]_{\text{M}} = 19',7$$

(I_2Hg (en solution alcoolique) $[\alpha]_{\text{M}0,589} = 10',7$; IK (en solution aqueuse) $[\alpha]_{\text{M}0,589} = 4',46$.)

L'écart — 11',9 — atteint 60 %.

Les mêmes particularités se retrouvent pour les *mercuriaquatriodures* : le pouvoir rotatoire spécifique du sel de potassium, $\left[\text{Hg} \begin{smallmatrix} \text{I}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right] \text{K}$ étudié en solution dans l'acétone est :

$$[\alpha] = 0',0458 \quad \text{pour} \quad 0_{\mu},5461 \quad \text{et} \quad \frac{[\rho]_{0,4662}}{[\rho]_{0,5780}} = 1,86$$

(données expérimentales : constantes de Verdet ; solution $\rho_{0_{\mu},546} = 0',0153$ solvant $\rho_{0_{\mu},546} = 0',0130$; densités ; solution : 0,8339 ; solvant : 0,7887. $\tau = 5,232 \text{ g } \%$.)

(*) $[\alpha]_{\text{M}} = 32',0$ d'après SCHÖNROCK (*loc. cit.*).

et son pouvoir rotatoire moléculaire est :

$$[\varphi]_M = 24',4 \quad \text{pour} \quad \lambda = 0_{\mu},589 \quad (\text{interpolé})$$

alors que le calcul donne pour cette quantité la valeur

$$[\varphi]_M = 15',4.$$

L'écart — 9',0 — est ici de 58 %. On notera encore que, comme M. COTTON ⁽⁶⁾, l'avait déjà mis en évidence, ces complexes présentent une forte dispersion rotatoire.

Autres complexes du mercure. — Il était indiqué d'étudier, après les mercuriiodures, d'autres complexes du mercure, puis des complexes iodés formés autour d'autres métaux, pour déterminer si le mercure ou l'iode jouaient un rôle particulier dans la production du phénomène observé.

J'ai groupé, sur les figures 1 et 2, les observations faites dans le vert et dans l'indigo, lors du mélange en proportions variables d'une solution M 5 de nitrate mercurique (*) avec des solutions équimoléculaires de bromure et de cyanure de potassium, et de sulfocyanure d'ammonium (température 18°-20°). Le pourcentage en volume de ces différents réactifs dans les mélanges, figure en abscisse, tandis que les ordonnées représentent les écarts entre les rotations doubles observées, et celles que l'on peut calculer par additivité ($\Delta = 2\alpha_{\text{obs}} - 2\alpha_{\text{calc}}$). J'ai reproduit, en outre, une partie du tracé correspondant au couple $[\text{NO}_3]_2\text{Hg} + \text{IK}$. L'établissement de courbes continues donne l'assurance de connaître, dans tous les cas, la rotation magnétique du mélange ayant la teneur maximum en complexe ; le titre des solutions ayant été soigneusement vérifié et les conditions expérimentales (**) restant invariables, on peut faire, jusqu'à un certain point, une comparaison numérique des résultats obtenus. Il ne faut pas perdre de vue, cependant, que la concentration propre des complexes, dans les différents mélanges de composition maximum, n'est pas la même, et varie comme la stabilité elle-même de ces composés.

Sous cette réserve, on peut constater ici, que la formation des complexes iodé, bromé et sulfocyané, suit une marche parallèle: la « composition maximum » est, dans les trois cas, sensiblement la même : 82 % et traduit la formation des dérivés bromés et sulfocyanés connus, du même type que le mercuritétraiodure de potassium. L'exaltation de l'effet Faraday est moindre dans ces deux nouveaux exemples, mais elle reste très notable, de l'ordre de 15' dans le jaune, de 20' dans le vert, et de 50' dans l'indigo. Elle présente également une forte dispersion (***).

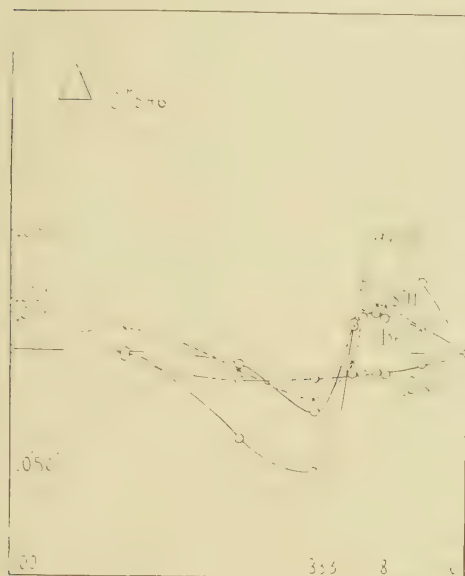
A l'inverse, les mélanges de cyanure de potassium et de nitrate mercurique, ont tous une rotation inférieure à celle que l'on pourrait attendre.

(*) Contenant 1 % d'acide azotique.

(**) $H \times l = 42.600 \text{ gauss} \times \text{cm}$.

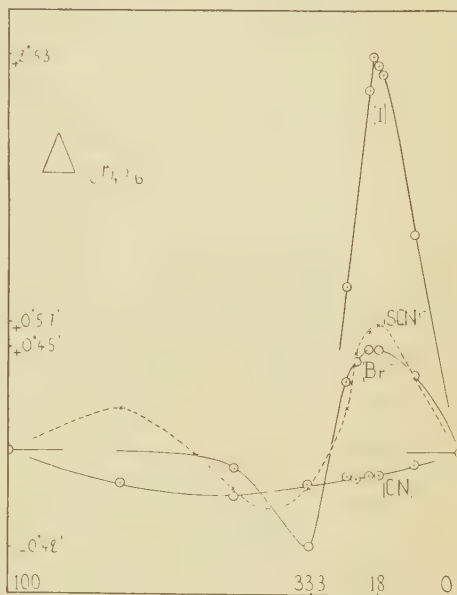
(***) Les 3 courbes offrent, d'autre part, entre l'abscisse 0 et l'abscisse 75 % des singularités qu'il sortirait du cadre de ce travail de chercher à interpréter. Disons seulement que les valeurs négatives de l'écart correspondent normalement à la formation d'un précipité d'iodure, de bromure ou de sulfocyanure mercurique.

Le minimum de Δ (— 7' dans le jaune ; — 12' dans le vert ; — 20' dans l'indigo) correspond au mélange à parties égales des 2 constituants ; il ne marque ni la formation complète du cyanure mercurique (66,6 %) ni moins encore celle du mercuritétracyanure $[\text{Hg}(\text{CN})_4]\text{K}_2$ dont l'existence est cependant aussi certaine, et la stabilité plus grande que celle des composés précédents. Un écart de même sens se retrouve pour les couples cyanure de potassium et chlorure ou cyanure de mercure-II.



$\Delta' \leftarrow [\text{Hg}]^{++}$

Fig. 1.



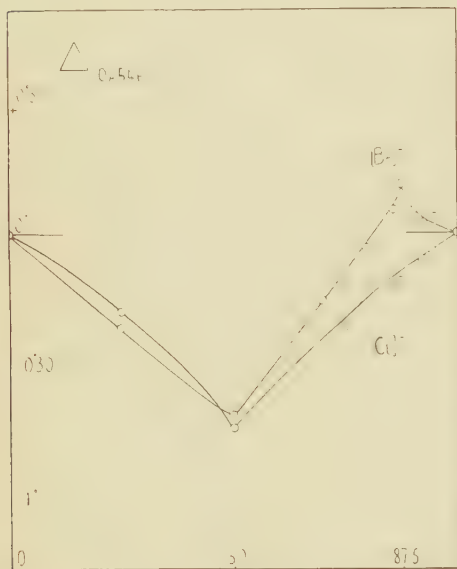
$\Delta' \leftarrow [\text{Hg}]^{++}$

Fig. 2.

J'ai constaté, enfin, que le mélange de chlorure de potassium avec le nitrate mercurique, ne donne lieu qu'à des écarts excessivement faibles ; en partant de chlorure mercurique, on note cependant une exaltation $\Delta = +12'$ pour 66,6 % de ClK , qui peut correspondre à la formation de mercuritrichlorure $[\text{HgCl}_3]\text{K}$ peu stable.

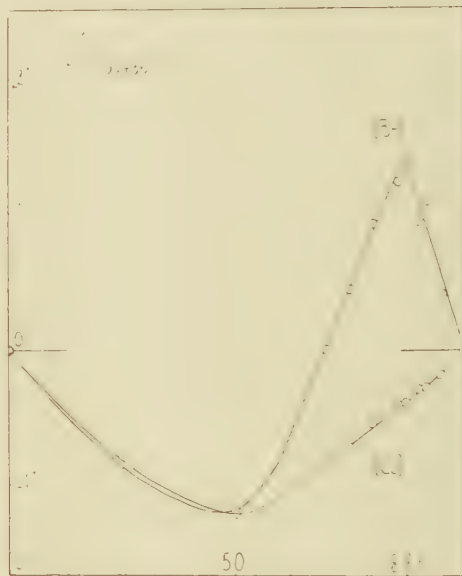
Complexes du bismuth. — Les bismuth-III-iodures alcalins sont, de ceux que j'ai étudiés, les complexes imparfaits dont la formation s'accompagne de l'exaltation la plus remarquable de l'effet Faraday. J'aurai à revenir ultérieurement (chapitre III) sur cette question, et je me bornerai à donner ici un exemple : en solution M/5 et pour $\lambda = 0,5781 \mu$ l'écart Δ atteint 11,2 % de la rotation magnétique calculée pour la solution de composition maximum (encore faut-il observer que dans celle-ci, la contribution de l'eau est de beaucoup la plus importante en sorte que si l'écart Δ était rapporté aux sels secs, il serait de 200 %). En solution M/2, Δ s'élève à 35 %. Comparativement à l'action de

L'ion iode, j'ai étudié celle des ions brome et chlore sur l'ion bismuth-III. Les courbes des figures 3 et 4 sont relatives au mélange d'une solution N/5 de Bi^{3+} (en milieu acétique et nitrique), avec des solutions équimoléculaires de bromure ou de chlorure de potassium ($t^\circ = 22^\circ\text{--}24^\circ$) ($H \times l = 39.10^3$ gauss $\times$ cm). La formation d'un bismuth-III-bromure riche en ion halogène, se traduit par une exaltation de $\Delta = 1922'$ dans le violet, et $0911'$ dans le vert pour une composition maximum voisine de 87,5 %. On n'observe rien de semblable dans le cas de l'ion chlore, quoique de très nombreux chlorures doubles aient été signalés, car la rotation magnétique reste constamment inférieure à celle que l'on calcule (*).



$\text{BiCl}_3 \rightarrow \%$

Fig. 3.



$\text{BiCl}_3 \rightarrow \%$

Fig. 4.

En étudiant enfin l'action du sulfocyanure d'ammonium, dans les mêmes conditions, on note l'existence d'une petite courbe en cloche autour d'une concentration en sulfocyanure de 88 % ($\Delta_{0.546} = 0.05'$).

Complexes du cadmium. Les cadmitétraiodures alcalins prennent facilement naissance dans l'action des iodures sur une solution de sulfate ou d'iodure de cadmium, ce dernier sel étant soluble à la différence des iodures de mercure ou de bismuth.

(*) Le minimum de Δ pour une proportion équivalente des deux réactifs, correspond, sans doute à la formation de chlorure de bismuthyle ClBiO ; la même particularité se retrouve sur la partie gauche des courbes relatives à l'ion brome pour la formation de bromure de bismuthyle BrBiO .

J'ai suivi leur formation au cours de ces deux réactions ; elle ne donne lieu qu'à des écarts extrêmement faibles à la loi d'additivité. Ceux-ci se manifestent bien autour de 80 % de IK dans le cas du sulfate et autour de 67 % dans le cas de l'iodure de cadmium ; mais ils n'atteignent que quelques minutes (une dizaine) dans l'indigo en solution N/5 et dans les mêmes conditions que précédemment.

Les mélanges de sulfate de cadmium et de cyanure de potassium qui renferment le complexe cyané du même type ne présentent pas d'anomalie d'effet Faraday, les écarts Δ en solution N/5 ne dépassant pas l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences.

La même conclusion s'applique aux mélanges de sulfate de cadmium et d'ammoniaque (tamponnée par du nitrate d'ammonium) qui contiennent l'ion cadmitétramminé.

Autres complexes. — J'ai mesuré la rotation magnétique de mélanges de nitrate d'argent, avec du cyanure de potassium et avec de l'ammoniaque, en proportions convenables pour amener l'argent à l'état d'ion argentdicyanure. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ou d'ion argentdiammine $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Les écarts Δ sont les suivants (en solution N/5) :

$$\begin{array}{lll} [\text{NO}_3]\text{Ag 1 vol.} + [\text{CN}]\text{K 2 vols.} & \Delta_{0\mu, 546} = + 0^\circ.30' & \Delta_{0\mu, 436} = + 0^\circ.31' \\ [\text{NO}_3]\text{Ag 1 vol.} + [\text{NH}_4]\text{OH 2 vols, 15} & \Delta_{0\mu, 546} = - 0^\circ.08' & \Delta_{0\mu, 436} = + 0^\circ.02'. \end{array}$$

Le premier complexe se forme donc seul avec exaltation du pouvoir rotatoire magnétique.

J'ai examiné enfin quelques mélanges de chlorure d'antimoine et d'iodure de potassium ; à la présence d'antimoine-III-iodures dans ces solutions, ne correspond qu'un Δ très faible — moins de dix minutes dans l'indigo. — Il est vrai que la stabilité de ces complexes est sans doute assez faible également.

CHAPITRE II

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Le petit nombre des exemples qui viennent d'être étudiés ne permet évidemment pas d'aboutir à des conclusions générales. On peut cependant faire, sur les quinze complexes examinés, quelques remarques dont la plus importante est qu'ils se comportent de façon fort variable. Il est donc certain que *la formation de liaisons de coordinence dans un molécule ne s'accompagne pas toujours d'une exaltation de l'effet Faraday*. Il est clair également que l'existence d'un tel phénomène n'est le privilège ni des complexes formés autour du mercure, ni des complexes iodés. D'une part, en effet, le bismuth ou l'argent offrent des exemples positifs tandis qu'au mercure lui-même correspondent des exemples négatifs (mercuricyanures) ; de l'autre, les ions brome et sulfocyanogène entrent dans des complexes « anormaux », alors que l'ion iode ne confère pas aux cadmiiodures un caractère comparable à celui des mercuriodures ou des bismuthiodures.

On ne peut davantage distinguer les complexes en 2 classes d'après leur type. A l'intérieur du groupe des anions tétracoordinés, de grandes différences se font jour ; les mercuritétracyanures, dont la constitution est aussi voisine que possible de celles des mercuritétraiodures et des mercuritétrasulfocyanures, et dont la stabilité est plus grande, s'en écartent radicalement au point de vue de l'effet Faraday. Les 2 complexes dicoordinés de l'argent se comportent aussi différemment. Tout au plus peut-on noter, à ce point de vue, avec beaucoup de prudence, que les exemples positifs observés sont tous relatifs à des anions.

On voit mal, dans ces conditions, à quoi pourraient correspondre les facteurs de structure que la théorie de DE MALLEMANN amènerait à considérer, si on cherchait à l'appliquer dans ce domaine.

Au reste, avant de recourir à de telles considérations de structure, il importe d'établir que les anomalies observées représentent des écarts absolus à la loi d'additivité, et ne tiennent pas au choix particulier des radiations servant aux mesures (spectre visible). En d'autres termes, il faudrait démontrer que, dans la formule de dispersion de la théorie électronique classique (VOIGT) (*)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{n} \sum \frac{A\lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]^2}$$

les coefficients A subissent bien une modification.

(*) Formule dont les théories quantiques (Ladenburg, Franckel) n'ont pas altéré la signification.

C'est ce que j'ai cherché à déterminer avec M. R. LUCAS ⁽²⁰⁾ dans le cas des mercuriiodures. On a vu que le pouvoir rotatoire spécifique du mercuritétraiodure de potassium présente une très forte dispersion. Un tel phénomène peut s'expliquer par la présence d'une bande d'absorption sélective ultraviolette, relativement proche du spectre visible. On peut tenter, s'il en est ainsi, de représenter $[\rho]$ par une formule de VOIGT réduite à un terme

$$[\rho] = \frac{\Lambda \lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]^2}$$

(en négligeant les variations de l'indice de réfraction) qui se prête à une vérification graphique. On peut l'écrire, en effet, sous la forme

$$\frac{\lambda}{\sqrt{[\rho]}} = \frac{1}{\Lambda} (\lambda^2 - \lambda_0^2)$$

qui montre que la fonction $\frac{\lambda}{\sqrt{[\rho]}} = f(\lambda^2)$ est linéaire, et s'annule lorsque λ prend la valeur λ_0 , longueur d'onde de la bande d'absorption dans l'ultraviolet.

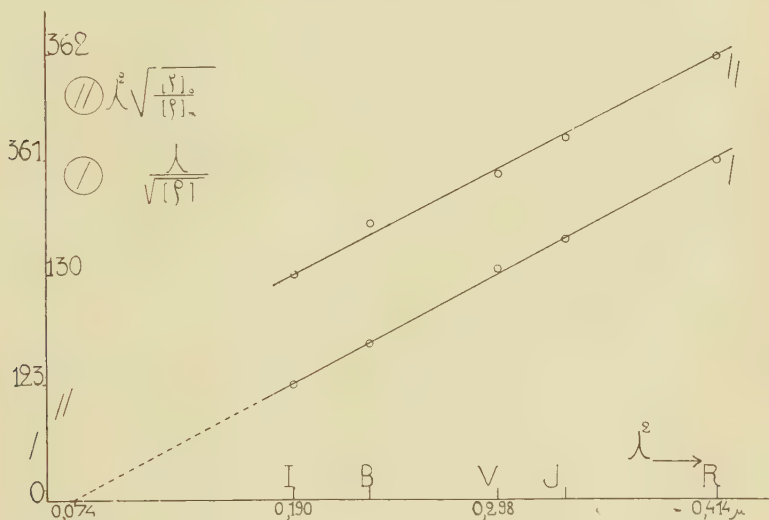


Fig. 5.

La courbe 1 (fig. 5), qui représente cette fonction, est bien une droite ; par extrapolation, elle donne pour λ_0 la valeur $0,272$. Le spectre d'absorption de $[\text{HgI}_4]\text{K}_2$ dans l'alcool à 20 % (fig. 6) présente d'ailleurs bien une première bande d'absorption autour de $0,290$ (*).

La courbe qui représente la fonction f dans le cas du mercuriaquotriiodure

(*) Cf. également FROMHERZ et KUN-HOU-LIH ⁽¹²⁾.

de potassium est également une droite : son ordonnée s'annule pour $\lambda = 0_{\mu},245$ (extrapolé) et le spectre d'absorption de ce composé indique une bande d'absorption autour de $0_{\mu},270$.

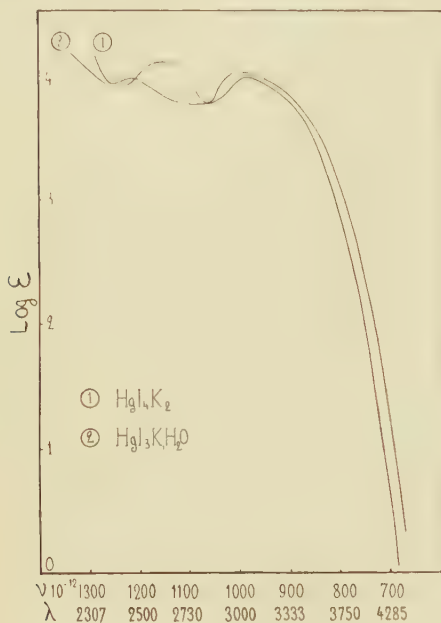


Fig. 6.

sensation suivante — en raisonnant sur des sels

$$[\rho_0] \quad (\text{Cl}_2\text{Hg} + 4 \text{ICs}) \quad [\rho_0] = \frac{B_1}{\lambda^2} + \frac{B_2}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^2}$$

(en admettant que le mélange est transparent dans le proche ultra-violet) et

$$[\rho_m] \quad ([\text{HgI}_4]\text{Cs}_2 + 2\text{ClCs}) \quad [\rho_m] = \frac{A\lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]^2} + \frac{C}{\lambda^2}$$

Il s'agit d'établir si $\frac{[\rho_0]}{[\rho_m]}$ tend vers l'unité ($[\rho_m] = [\rho_0]$ tendant vers zéro), ou reste inférieur à 1 quand λ augmente suffisamment.

Or, le rapport $\frac{[\rho_0]}{[\rho_m]}$

$$\frac{[\rho_0]}{[\rho_m]} = \frac{B(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2}{\lambda^4 \left[A + C \left(1 - 2 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right) \right]}$$

(à l'infiniment petit près $\left[\frac{\lambda_0}{\lambda}\right]^4$) tend pour les grandes valeurs de λ vers la quantité $\frac{B}{A+C}$ qui est accessible graphiquement. On peut écrire, en effet :

$$\lambda^2 \sqrt{\frac{[\rho_0]}{[\rho_m]}} = \sqrt{\frac{B}{A+C\left(1-2\frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}\right)}} (\lambda^2 - \lambda_0^2) = \varphi(\lambda^2)$$

et tracer à partir des valeurs expérimentales, la courbe $y = \varphi(\lambda^2)$ (courbe II, fig. 5). On voit que c'est une droite, c'est-à-dire qu'elle est déjà pratiquement confondue avec son asymptote

$$y = \sqrt{\frac{B}{A+C}} (\lambda^2 - \lambda_0^2)$$

pour les valeurs de λ^2 relatives au spectre visible. Or le carré du coefficient angulaire de cette droite $\frac{B}{A+C}$ de valeur 1,08 se trouve très voisin de l'unité.

Il semble donc bien que l'écart D finisse par s'annuler.

Ainsi on peut interpréter les propriétés exceptionnelles des mercuriiodures par l'influence d'une bande d'absorption sans qu'il soit nécessaire d'invoquer une autre cause.

Cette interprétation doit-elle être généralisée ? On sait que beaucoup de complexes absorbent la lumière dans une région spectrale où leurs composants isolés sont transparents : faut-il voir dans les anomalies d'effet Faraday qu'ils présentent une simple conséquence de ce déplacement des bandes d'absorption vers le visible ? Il faudrait pour cela que l'observation des deux phénomènes aille de pair. Pour savoir s'il en est bien ainsi, j'ai déterminé, à partir de quelle longueur d'onde les complexes précédemment étudiés présentent une absorption notable, ainsi que la région où ils devraient absorber s'ils agissaient comme la somme de leurs composants. (*)

Ces mesures ont été effectuées, dans chaque cas, sur la solution de « composition maximum » sans qu'intervienne aucune dilution susceptible de modifier la concentration relative du complexe. Les coefficients d'absorption ε représentés (**) sont donc ceux des mélanges mêmes des sels secs, auxquels correspondent les écarts à la loi d'additivité observés pour la rotation magnétique. Ainsi, une formule telle que $[\text{HgBr}_4][\text{K}_2]$ par exemple, doit être interprétée comme le symbole d'un mélange, soit ici $[0,18 \text{ mol}[\text{NO}_3]_2 \text{ Hg} + 0,82 \text{ mol. BrK}]$.

Les données relatives aux complexes du *mercure*, sont groupées sur la figure 7, qui rassemble les courbes d'absorption du nitrate mercurique, du bromure, et du mercuribromure de potassium, du cyanure et du mercuricyanure de

(*) Ces mesures ont été effectuées au laboratoire de M^{me} Ramart-Lucas que je suis heureux de remercier ici de son hospitalité.

(**) $\varepsilon = \frac{1}{(cd)} \log_{10} \frac{I_0}{I}$. (c = concentration du corps dissous : d = trajet optique ; I_0 et I intensité lumineuse avant et après absorption.)

potassium, de sulfocyanure et du mercurisulfocyanure d'ammonium. Il est clair que tandis que le complexe cyané absorbe sensiblement comme la somme de ses composants, les complexes bromé et sulfocyané absorbent beaucoup plus près du visible qu'on ne pourrait le prévoir par un calcul d'additivité.

Les composés bromés et iodés du *bismuth* étant colorés, je n'ai pas jugé utile d'en déterminer le spectre d'absorption ultra-violet. Les bismuth-III-bromures sont légèrement jaunes. Les bismuth-III-iodures sont rouge vif et absorbent déjà notablement dans le spectre visible ($\epsilon = 10$ pour $\lambda = 0,540$).

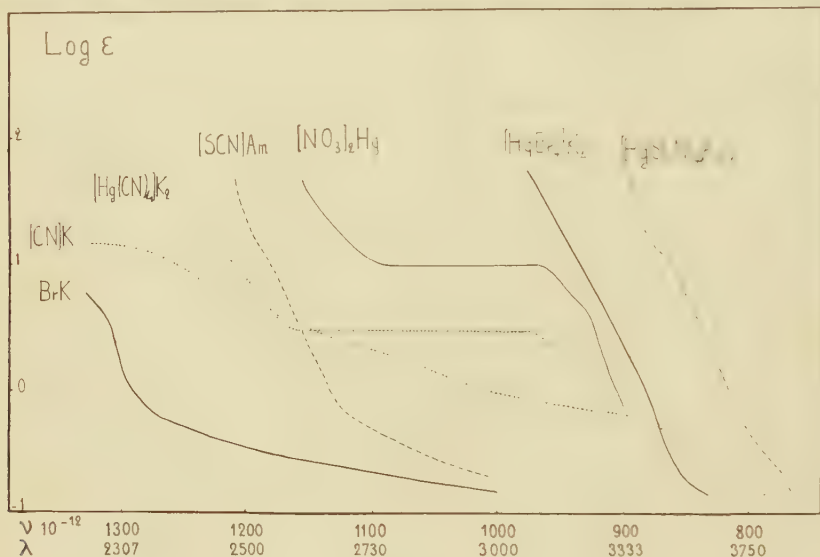


Fig. 7.

Il n'en est pas de même dans le cas du *cadmium* : j'ai donc étudié (fig. 8) à côté du sulfate et de l'iodure de cadmium l'iodure et le cadmiiodure de potassium, le cyanure et le cadmiocyanure de potassium et le sulfate de cadmitétramine. On remarquera que le cadmiiodure, quel que soit le couple qui lui a donné naissance, absorbe sensiblement comme l'iodure de cadmium lui-même. (Les trois courbes se confondent si on les rapporte à la même concentration en complexe.) Ce résultat, qui est à rapprocher des observations de P. JOB⁽¹⁸⁾ s'accorde avec son hypothèse selon laquelle l'iodure de cadmium se trouverait dissous en majeure partie sous forme d'autocomplexe ($[CdI_4]Cd$). Le cadmiocyanure de potassium, par contre, et le sulfate de cadmitétramine, s'ils absorbent plus fortement que la somme de leurs composants, n'absorbent pas davantage qu'eux près du spectre visible.

J'ai déterminé enfin (fig. 9) l'absorption du nitrate d'argent, du cyanure et de l'argentocyanure de potassium, de l'ammoniaque et du nitrate d'argent diammine. L'absorption des deux complexes est, à peu de chose près, additive : leur domaine d'absorption ne subit en tout cas aucun déplacement appréciable

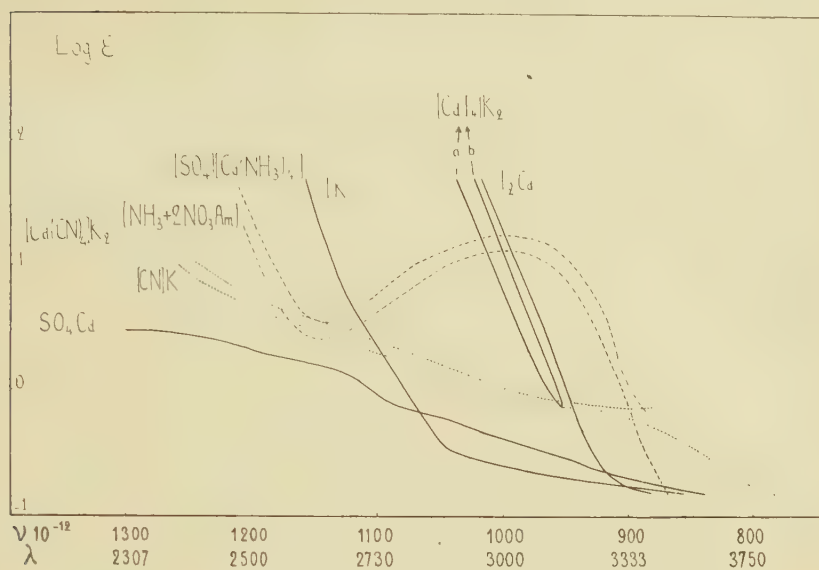


Fig. 8.

(*a* = sulfate de cadmium + iodure de potassium ; *b* = iodure de cadmium + iodure de potassium).

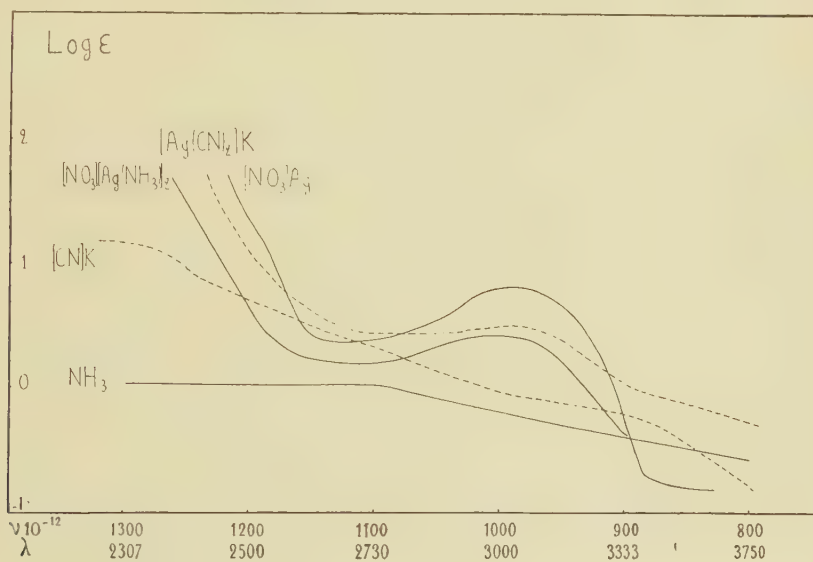


Fig. 9.

Il résulte de l'ensemble de ces mesures, que le déplacement des bandes d'absorption vers le visible et l'exaltation des propriétés magnétooptiques paraissent bien être en relation étroite dans un grand nombre de cas. La liaison entre les deux phénomènes semble particulièrement nette pour les complexes du mercure. Les mercuriiodures, mercuribromures et mercurisulfocyanures ont un pouvoir rotatoire magnétique supérieur à la somme de ceux de leurs composants et ils absorbent beaucoup plus qu'eux au voisinage du visible. Les mercuricyanures dont le spectre d'absorption n'est pas déplacé, ont un pouvoir rotatoire qui est même inférieur à ce que l'on pourrait lui attribuer par calcul. De même, le nitrate d'argent diammine présente une rotation magnétique et une absorption également normales, et ce parallélisme subsiste pour le sulfate de cadmitétrammine et le cadmicyanure de potassium, en dépit de leur pouvoir absorbant augmenté.

Mais, un déplacement vers le visible du spectre d'absorption n'est ni nécessaire à l'existence d'un effet Faraday exalté, ni suffisant pour la provoquer. Car, d'une part, l'argenticyanure de potassium est plus actif sur la lumière que la somme de ses constituants, alors que son domaine d'absorption est aussi éloigné du visible que le leur, et, de l'autre, les anomalies magnétooptiques qui accompagnent la formation du cadmiiodure de potassium, sont également faibles, quel que soit le couple qui leur a donné naissance, alors que les modifications d'absorption sont très différentes dans les deux cas. Si, en effet, le couple $I_2Cd + IK$ absorbe sensiblement comme I_2Cd , le couple $[SO_4]Cd + IK$, lui, présente une courbe d'absorption décalée de 300 à 400 Å vers le visible par rapport à celles de ses composants. (Par exemple, son absorption a déjà pour $\lambda = 0_{\mu},298$, la valeur $\epsilon = 10$ qu'elle ne devrait atteindre que pour $\lambda = 0_{\mu},264$). Cet exemple me paraissant particulièrement significatif, j'ai tenu à m'assurer qu'un déplacement d'absorption du même ordre de grandeur, intervenant dans la même région du spectre ultra-violet, peut avoir un retentissement appréciable sur les valeurs du pouvoir rotatoire magnétique présentées dans le visible par deux molécules isomères. Me basant sur les courbes d'absorption des acides oxalique et succinique, publiées par M^{me} RAMART-LUCAS et F. SALMON-LEGAGNEUR⁽³⁰⁾, je me suis adressé dans ce but à l'oxalate d'éthyle et au succinate de méthyle. Ces esters isomères absorbent de façon très analogue, le premier à partir de $0_{\mu},306$, le second, à partir de $0_{\mu},246$; leur coefficient d'absorption atteint la valeur $\epsilon = 10$ pour $\lambda = 0_{\mu},284$, et $\lambda = 0_{\mu},234$ respectivement. Leurs pouvoirs rotatoires magnétiques et leur dispersion sont les suivants :

	$[\alpha]_{0_{\mu},546}$	$\frac{[\alpha]_{0_{\mu},436}}{[\alpha]_{0_{\mu},546}}$
oxalate d'éthyle	0',0209	1,64
succinate de méthyle	0',0194	1,61

On voit qu'un décalage d'environ 500 Å dans le spectre d'absorption se traduit tout au moins par une augmentation du pouvoir rotatoire magnétique de plus de 7 % dans l'indigo.

Il semble, en résumé, que, si des considérations d'absorption lumineuse peuvent souvent expliquer les anomalies d'effet Faraday que présentent les complexes imparfaits, elles soient cependant impuissantes à en rendre compte dans bien des cas. Et, s'il reste impossible d'invoquer des facteurs de structure chimique, il est toutefois nécessaire de faire appel à des modifications d'état électronique, qui ne se confondent pas toujours avec celles qui sont responsables du déplacement vers le visible des bandes d'absorption ultraviolette.

CHAPITRE III

APPLICATIONS

1. Recherches sur la constitution et la stabilité des bismuth-III-iodures alcalins. — Quelle qu'en soit l'interprétation, les anomalies d'effet Faraday qui accompagnent souvent la formation des complexes imparfaits en solution encourageant à compter le pouvoir rotatoire magnétique au nombre des propriétés additives qui peuvent être utilisées pour déterminer la constitution et la stabilité de ces composés par la méthode « des variations continues ». La méthode n'exige que d'assez faibles quantités de liquides et elle est susceptible d'une très grande précision pour peu que l'on possède un électroaimant assez puissant ; elle s'applique particulièrement bien aux solutions de concentration moyenne (0,05 à 1,0 normales). Elle m'a déjà permis d'élucider la constitution des solutions de mercuriodures à la température ambiante et à 100° (*loc. cit.*) ; j'ai tenu à l'utiliser également pour l'étude des bismuth-III-iodures qui sont de tous les complexes examinés précédemment, ceux dont la constitution est la moins connue et ceux dont l'effet Faraday est le plus exalté.

Tous les travaux relatifs aux combinaisons de l'iodure de bismuth avec les iodures alcalins portent sur les dérivés cristallisés pour lesquels de très nombreuses formules ont été proposées par divers auteurs. Elles vont, dans le cas du potassium, du type 1-1 au type 1-4 (ARPPE) ⁽²⁾ ; NICKLES ⁽²⁶⁾, ASTRE ⁽³⁾, MOTARD ⁽²⁵⁾. Mais M^{lle} L. DELWAULLE ⁽⁷⁾ en déterminant une série d'isothermes de solubilité du système $I_3Bi + IK$ dans l'eau, et en analysant les dépôts par la méthode des restes de Schreinemakers a pu établir que, seuls les deux sels I_3Bi, IK, H_2O et $I_3Bi, 2IK, H_2O$ sont susceptibles de cristalliser entre 15° et 55°. Par contre, il n'existe pas, à ma connaissance, d'étude systématique des solutions aqueuses d'iodure de bismuth et d'iodure de potassium..

J'ai d'abord examiné ⁽¹⁴⁾ des mélanges de solutions équimoléculaires pour déterminer la constitution des composés dissous. J'ai utilisé des solutions d'iodure de potassium, et des solutions d'oxyde de bismuth (O_3Bi_2) dans l'acide chlorhydrique à trois concentrations différentes : 0,500 N ; 0,200 N ; 0,0993 N. La courbe I (fig. 11) représente, à titre d'exemple, la rotation magnétique observée dans le jaune ($H \times l = 244.10^2$ gauss $\times$ cm.) pour le mélange des deux solutions 0,5 N. en proportions respectives variant de 0 à 100 % (il n'est pas nécessaire de reproduire la courbe d'écart à l'additivité, ses points anguleux ayant mêmes abscisses que ceux de la courbe expérimentale. Elle offre un minimum correspondant à la précipitation du triiodure de bismuth (IK 75 %) et un maximum pour une composition de 89 % de IK. Les courbes obtenues

en solutions 0,2 N et 0,09 N passent également par un minimum pour 75 % de KI mais elles indiquent une composition maximum légèrement variable : 90 et 93,5 %, respectivement, d'iodure alcalin. Ce résultat n'est pas incom-

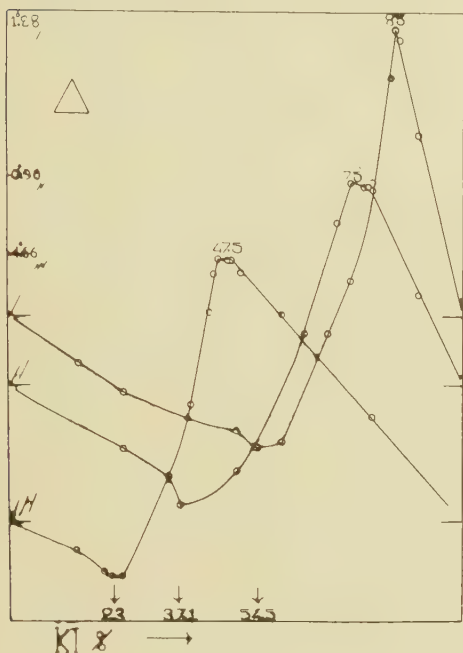


Fig. 10.

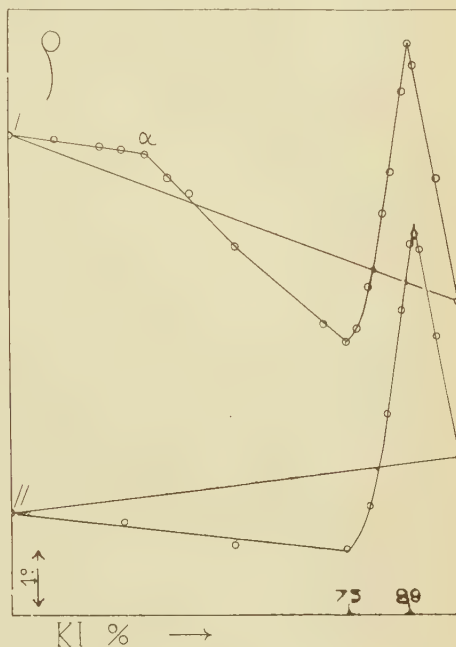


Fig. 11.

patible avec l'existence dans ces solutions d'un composé unique ou prédominant, mais il ne permet pas d'en connaître la constitution. La formation d'iodure de bismuth étant complète, on peut supposer que l'équilibre étudié porte seulement sur la formation d'un ion complexe selon l'équation



et l'on peut calculer la valeur de la constante K qui régit cet équilibre. En appelant Γ la concentration de la solution de bismuth, p celle de la solution et x la composition maximum on trouve (*) :

$$K = \frac{[p + 3]^n \Gamma^n [p + (n + 3)x - (n + 3)]^{n+1}}{[p + 2]^n [n(p + 3) + 3 - (p + 3)(n + 1)x]}.$$

Si l'on cherche alors pour quelle valeur de n l'expression K est constante, on trouve que les nombres $n = 3$ et $n = 4$ conduisent à deux séries de résultats également acceptables.

Pour tenter de résoudre cette indétermination, j'ai étudié des mélanges

(*) P. JOB (*loc. cit.*).

non équimoléculaires d'iodure de potassium et d'oxyde de bismuth en solution acétique et nitrique. La courbe III fig. 10 est la courbe des écarts observés pour le mélange de solutions Bi^{3+} 0,100 N et I 1 N ; la courbe II est relative aux solutions Bi^{3+} 0,0496 N et I 0,250 N ; la courbe I aux solutions Bi^{3+} 0,100 N et I 0,250 N (lumière jaune). Elles passent toutes par un minimum qui correspond sensiblement au rapport $\text{I/Bi} = 3$ et leurs maxima respectifs se situent à 48 ; 75 ; et 85 % de IK.

En utilisant ces nouvelles données, on trouve pour K à 19° les valeurs suivantes :

	$n = 2.$	$n = 3.$	$n = 4.$	$n = 5.$
III.....	—	$\text{K} = 0,59 \cdot 10^{-3}$	$\text{K} = 1,2 \cdot 10^{-5}$	$\text{K} = 4,5 \cdot 10^{-13}$
II.....	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
I.....	$k < 0$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$

La conclusion reste la même ; les nombres $n = 3$ et $n = 4$ conduisent seuls à deux séries de valeurs de K acceptables. Les écarts ne dépassent guère ce que l'on peut attendre d'après la limite des erreurs expérimentales. La composition maximum ne peut être connue le plus souvent à moins de 1 % près ; or une telle différence dans la valeur de x conduit à des résultats très différents : ainsi dans le cas de la courbe III, et pour $n = 3$, si x varie de 0,47 à 0,48, K varie de 0,38 à 0,59 ; dans le cas de la courbe I et pour $n = 4$, si x varie de 0,80 à 0,85, K varie de 10 à 20 (*).

L'anion complexe prédominant dans les solutions de bismuth-III-iodures de potassium serait donc $[\text{BiI}_6]^{3-}$ ou $[\text{BiI}_7]^{4-}$; mais il est impossible de décider entre ces deux formules. Des composés de ces deux types ont d'ailleurs déjà été isolés, tels un bismuth-III-hexaiodure de cobalt-III-hexammine $\text{I}_3\text{Bi} \cdot \text{I}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, précipité par EPHRAÏM et MOSIMANN ⁽⁹⁾ à partir d'une solution de I_3Bi dans IK, et surtout les sels de rubidium $\text{I}_3\text{Bi} \cdot 3\text{IRb}$ et d'ammonium $\text{I}_3\text{Bi} \cdot 4\text{I}(\text{NH}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, isolés par M^{lle} DELWAULLE ⁽⁸⁾.

Il faut du reste observer que pour éviter l'hydrolyse des sels de bismuth, j'ai dû utiliser des solutions contenant une forte proportion d'acide libre. L'influence de ce facteur supplémentaire n'est pas nulle ; c'est ainsi que l'étude des mélanges de solutions non équimoléculaires en milieu chlorhydrique m'avait conduit à des résultats peu cohérents. Je me suis assuré cependant dans le cas des solutions équimoléculaires que la concentration maximum reste inchangée, soit que l'on augmente beaucoup la concentration de l'acide chlorhydrique dans le rapport (2,5) soit que l'on remplace celui-ci par l'acide acétique et l'acide nitrique. La courbe II, figure 11 illustre cette dernière constatation pour les solutions 0,5 N ; la concentration maximum (89,5 % au lieu de 89 %) et

(*) Il n'est donc pas nécessaire de supposer, comme l'ont fait A. CHRÉTIEN et E. EICH ⁽⁴⁾, depuis la publication de ces résultats, que la loi d'action de masse n'est pas applicable ici. Évaluant la coloration de solutions de I_3Bi et IK dans l'acétone par comparaison avec un étalon de bichromate de potassium ou de colorant soudan G et appliquant la méthode des variations continues ces auteurs arrivent à la conclusion que ces solutions renferment un seul complexe BiI_4K . Une telle différence entre résultats obtenus dans l'acétone en milieu neutre, et dans l'eau en milieu acide, n'aurait, à mon sens, rien de surprenant.

l'écart correspondant ($-4^{\circ},28$ au lieu de $+4^{\circ},26$) sont sensiblement les mêmes que pour la courbe I (*).

Il reste certain cependant que, même dans ces conditions, on ne peut assurer que les résultats obtenus demeureraient entièrement valables en milieu neutre (Réactif de Dragendorff).

2. Préparation de deux solutions de complexes minéraux ayant une constante de Verdet exceptionnellement élevée. — On pouvait espérer mettre à profit les nouvelles connaissances acquises sur les mercure-II-iodures et sur les bismuth-III-iodures pour préparer des solutions de ces corps ayant un pouvoir rotatoire magnétique encore supérieur à celui de la liqueur de Thoulet. La détermination des courbes de solubilité isotherme des systèmes I_2Hg , IK , H_2O et I_3Bi , IK , H_2O , par M^{lle} PERNOT⁽²⁹⁾ et par M^{lle} L. DELWAULLE (*loc. cit.*) permettent en particulier de préparer des solutions saturées en sels complexes.

Ce sont ces solutions que nous avons proposées, M. LUCAS et moi-même⁽²¹⁾ après nous être convaincus par quelques essais, dont les résultats furent moins favorables, que leur composition correspond véritablement à un optimum.

Solution saturée de mercure-II-iodures de potassium. — Les proportions adoptées correspondent sensiblement à une solution saturée en mercuriaquatriiodure à $20^{\circ}C.$; et de fait, la solution étudiée présentait quelques cristaux caractéristiques de ce complexe. Mais il va de soi que cette solution peut renfermer des sels d'un type différent

$$\begin{array}{l} \text{Composition} \left\{ \begin{array}{l} \text{iodure de potassium } 9 \text{ g. } 25 \\ \text{biiodure de mercure } 12 \text{ g. } 75 \\ \text{eau distillée } 3 \text{ g.} \end{array} \right. \\ \text{densité} = d_{19^{\circ}/4^{\circ}} = 3,16. \end{array}$$

Solution saturée de bismuth-III-iodures de potassium. — Les proportions adoptées correspondent sensiblement à une solution saturée à la fois par rapport à I_3Bi , IK , H_2O et I_3Bi , $2IK$, H_2O et susceptible de laisser déposer l'un ou l'autre de ces sels suivant que la proportion d'iodure alcalin diminue ou augmente légèrement. (Nous avons interpolé pour la température de 25° à partir des courbes données pour 15° et 35° .) A la température de 20° à laquelle nous l'avons étudiée, la solution obtenue laisse déposer d'assez nombreux cristaux.

$$\begin{array}{l} \text{Composition} \left\{ \begin{array}{l} \text{iodure de potassium } 5 \text{ g.} \\ \text{triiodure de bismuth } 5 \text{ g. } 90 \\ \text{eau distillée } 2 \text{ g. } 60 \\ \text{acide chlorhydrique } 1 \text{ goutte} \end{array} \right. \\ \text{densité} = d_{19^{\circ}/4^{\circ}} = 2,54. \end{array}$$

(*) Par contre la courbe II ne présente plus, dans sa partie gauche, l'aspect inattendu des courbes obtenues en milieu chlorhydrique : point singulier variable avec la concentration. Le rôle de l'ion chlore dans cette réaction supplémentaire paraît donc certain. Les solutions de composition 2 sont jaune citron ; par évaporation elles laissent déposer des cristaux de I^3Bi , puis des cristaux jaune pâle, en forme de tablettes hexagonales renfermant uniquement du bismuth, du chlore et du potassium.

La préparation de ces deux solutions ne présente aucune difficulté, la dissolution des deux iodures s'obtient aisément dans les deux cas en chauffant légèrement le mélange des trois constituants. Ces deux solutions étant assez fortement colorées, la première en jaune et la seconde en rouge et absorbant considérablement, la première au delà du bleu, la seconde dès le vert, nous les avons examinées sous une épaisseur de 5 mm. ou même de 1 mm 07 dans certains cas. Les deux cuves placées dans un champ de 146.10^2 gauss donnaient des effets assez faibles avec l'eau : $2\alpha = 3^{\circ},68$ sous 5 mm. et $2\alpha = 0^{\circ},79$, sous 1 mm. 07 dans le vert, en sorte que, dans ce dernier cas en particulier, les constantes de Verdet qui sont mesurées par rapport à ce liquide ne sont connues qu'à 2 ou 3 % près.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous qui comprend, en regard de la radiation utilisée, la rotation double observée, la constante de Verdet qu'on en déduit pour les deux solutions et enfin le rapport de celle-ci à la constante de Verdet de l'eau.

Radiation	Rotation double observée pour un trajet optique de		Constante de Verdet à 20°	
	1546 gauss $\times$ cm. (1,07 mm.)	7345 gauss $\times$ cm. (5 mm.)	Observée	Rapportée à celle de l'eau
A. Bismuth-III-iodures de potassium				
RCd	—	$51^{\circ},28$	$-0',209$	—
JHg	$19^{\circ},89$	—	$0',386$	$28,3$
B. Mercure-II-iodures de potassium				
RCd	—	$27^{\circ},37$	$0',112$	—
JHg	—	$38^{\circ},14$	$0',156$	$11,4$
VHg	—	$46^{\circ},20$	$0',189$	$12,4$
B ₂ Cd	$19^{\circ},15$	—	$0',370$	$17,7$

On voit que l'emploi de la solution A du rouge au jaune, et de la solution B du jaune au bleu (*) permet d'obtenir des rotations magnétiques de 12 à 28 fois supérieures à celles de l'eau.

(*) Les résultats relatifs à la solution B sont tout à fait voisins de ceux que M. COTTON avait obtenus en 1896 (*loc. cit.*) pour une solution saturée d'iodures de mercure et de sodium.

BIBLIOGRAPHIE

- (¹) E.-B. ANDERSEN et R.-W. ASMUSSEN. — *J. Phys. Chem.*, **36** (1932), 2819 et 2827.
- (²) A.-E. ARPPE. — *Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem.*, **64** (1845) 237.
- (³) Ch. ASTRE. — *C. R. Ac. Sc.*, **110** (1890), 525 et 1137.
- (⁴) A. CHRÉTIEN et E. EICH. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **4** (1937), 1102.
- (⁵) A. CORNU et A. POTIER. — *C. R. Ac. Sc.*, **102** (1886), 385.
- (⁶) A. COTTON. — *L'éclairage électrique*, **3** (1896), 162 et 199.
- (⁷) M^{lle} L. DELWAULLE. — *C. R. Ac. Sc.*, **199** (1934), 948.
- (⁸) — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 341, et *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1820.
- (⁹) F. EPHRAÏM et R. MOSIMANN. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **54** (1921), 396.
- (¹⁰) K. FAJANS. — *Trans. Faraday. Soc.*, **23** (1927), 357.
- (¹¹) M. FARADAY. — *Phil. Trans. Roy. Soc. London.* (1846), 1 et. *C. R. Ac. Sc.* **22**, (1846), 113.
- (¹²) H. FROMHERZ et KUN-HOU-LIH. — *Z. physik. Chem* [A], **167** (1933), 103.
- (¹³) P. GABIANO. — *Ann. de Phys.* [10], **20** (1933), 68.
- (¹⁴) F. GALLAIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 181.
- (¹⁵) — *Ann. de Chim.*, —, (1938) —.
- (¹⁶) T. HORI et A. OKAZAKI. — *Mém. Ryojun. Coll. Eng.*, **4** (1931), 257.
- (¹⁷) L.-R. INGERSOLL. — *J. Opt. Soc. Amer.*, **6** (1922), 663.
- (¹⁸) P. JOB. — *Ann. de Chim.* [10], **9**, (1928), 136.
- (¹⁹) T.-M. LOWRY. — *J. Chem. Soc. London*, **105** (1914), 81.
- (²⁰) R. LUCAS et F. GALLAIS. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 129.
- (²¹) — *Trans. Faraday. Soc.*, **32** (1936), 973.
- (²²) R. de MALLEMANN. — *J. Physique* [6], **7** (1926), 295.
- (²³) R. de MALLEMANN et J. COLLIGNON. — *J. Physique* [6], **9** (1928), 150 S.
- (²⁴) R. de MALLEMANN, J. PAULUS et P. ANTOINE. — *J. Physique* [7], **1**, (1930), 144 S.
- (²⁵) D. MOTARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 655.
- (²⁶) J. NICKLES. — *J. Pharm. Chim.* [3], **33** (1860), 154.
- (²⁷) A. OKAZAKI. — *Mem. Ryojun. Coll. Eng.*, **6** (1933), 181, *ibid.*, **9** (1936) 101 et Inonye. Com-mem. Vol. S. (1934) 209.
- (²⁸) W.-H. PERKIN. — *Trans. Chem. Soc. de* **1882** (**41**, 330) à 1907 (**91**, 806).
- (²⁹) M^{lle} M. PERNOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **185** (1927), 950.
- (³⁰) M^{me} RAMART-LUCAS et F. SALMON LEGAGNEUR. — *C. R. Ac. Sc.*, **189** (1929), 915.
- (³¹) J.-W. RODGER et W. WATSON. — *Proc. Roy. Soc. London*, [A] **58**, (1895), 234.
- (³²) O. SCHÖNROCK. — *Z. physik. Chem.* [A], **11** (1893), 753.
- (³³) VERDET. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], **41** (1854), 370, *ibid.*, **43** (1855), 37 ; *ibid.*, **52** (1858), 129, *ibid.*, **69** (1863), 415.

SAINT-AMAND (CHER), FRANCE. — IMPRIMERIE BUSSIÈRE
31-5-1938
